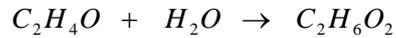


제 1 장 몰수지(Mole Balance)

화학반응기는 화학공장의 핵심으로서 공정을 전체를 좌우하기 때문에 화학 공정에서 제일 중요하다고 하겠습니다. 반응공학은 반응기의 설계, 진단 및 운전에 관한 사항을 배우는 학문이라 할 수 있습니다. 반응공학의 기초는 우선 이상반응기라고 불리는 회분식 반응기, CSTR 반응기, PFR 반응기에 대해서 배웁니다. 반응공학 전반부에서는 이상반응기의 특징을 알아보고 설계식 세우는 것을 공부합니다. 그러자면 몰수지부터 시작 합니다. 1장에서는 반응기 안으로 유입과 반응기에서 떠나는 유출, 그리고 반응기 내에 축적되는 임의의 성분들에 몰수지를 세웁니다. 반응속도 r_A 의 정의와 이상반응기로 부르는 회분반응기(batch), 연속교반 반응기(CSTR), 관형(tubular, PRF) 반응기에 대해서 특징과 장단점을 알아봅니다. 그리고 설계방정식을 유도하고 이 설계식의 특징에 대해서도 알아봅니다.

1.1 반응속도, $-r_A$ 의 정의 (The Rate of Reaction)

어떤 화학반응이 일어날 때의 속도는 반응물의 소실속도나 생성속도 중의 어느 하나로 나타낼 수 있다 예를 들면, 에틸렌 옥사이드가 물과 반응하여 에틸렌 글리콜이 되는 반응은 다음과 같다.



즉 $-r_A$ 의 수치값은 단위시간당, 단위부피당 반응하는(소실되는) 에틸렌 옥사이드의 몰수($mol/dm^3 \cdot s$)로 정의된다.

$$\frac{\text{moles}}{\text{time} \cdot \text{volume}}$$

다음은 1장에서 나오는 용어를 정리 했습니다.

용어는 처음에는 어렵다고 느껴져도 배우고 외우고 나면 점점 더 쉬워 집니다.

화학종(chemical species) - 주어진 동일성을 가지고 있는 임의의 화학성분 또는 원소

이성질체(isomer) - 분자식이 같은 화합물이더라도 어떤 방식으로 배치되어 있느냐에 따라

그 성질은 크게 달라질 수 있다. 크게 구조이성질체(structural isomer)와 입체이성질체(stereoisomer)로 나눌 수 있다.

화학반응(chemical reaction) - 하나 혹은 그 이상의 화학종의 탐지 가능한 개수의 분자들이 자신의 동일성을 상실하여 화합물에 포함된 원자의 종류 또는 개수가 변하거나 원자들의 구조 또는 배위형상이 변하여 새로운 형태를 취하는 것을 화학반응이라 한다.

불균일반응(heterogeneous reaction) - 상(相)이 서로 다른 반응물들 간의 화학 반응

1.2 일반적인 몰수지식(The General Mole Balance Equation)

임의의 시간 t에서의 몰수지식

$$\left[\begin{array}{c} \text{계내로 } j\text{의} \\ \text{흐름속도} \\ \text{(몰/시간)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{계내에서 화학반응에} \\ \text{의한 } j\text{의 생성속도} \\ \text{(몰/시간)} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{계 밖으로 } j\text{의} \\ \text{흐름속도} \\ \text{(몰/시간)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{계내에서 } j\text{의} \\ \text{축적속도} \\ \text{(몰/시간)} \end{array} \right]$$

$$F_{j0} + G_j - F_j = \frac{dN_j}{dt}$$

G_j 를 적분형으로 나타내면 임의의 대상부피 V내에 유입, 유출, 반응 또는 축적 되는 임의의 화학성분 j에 대한 다음과 같은 일반화된 몰수지가 얻어진다.

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

1.3 회분반응기(Batch Reactors)

회분반응기에서는 반응이 일어나는 동안 반응물 또는 생성물의 유입과 유출이 없다. 즉 $F_{j0} = F_j = 0$ 이다. 따라서 성분 j에 대한 일반화된 몰수지는

$$\frac{dN_j}{dt} = \int^V r_j dV$$

만약 반응혼합물이 완전 혼합됨으로 해서 부피 전체를 통해 반응속도의 변화가 없다면 r_j 를 적분항 밖으로 나올수 있으므로 몰수지는

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V$$

1.4 연속흐름반응기(Continuous Flow Reactors)

1.4.1 연속교반탱크반응기(Continuous Stirred Tank Reactor - CSTR)

산업공정에서 널리 사용되는 반응기의 한 형태는 연속적으로 운전되는 교반탱크로서 보통 정상상태에서 조업되며 완전혼합으로 운전된다. 완전혼합되기 때문에 용기 전체를 통하여 농도, 온도 및 반응속도가 공간적 변화가 없는것으로 모델화 된다.

일반적인 몰수지는 다음과 같다.

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

정상상태에서 운전되는 CSTR에 적용하면 다음과 같이 되고

$$\frac{dN_j}{dt} = 0$$

반응기내에서는 반응속도의 공간적 변화가 없으므로 다음과 같이 된다.

$$\int^V r_j dV = r_j V$$

따라서 CSTR에 대한 설계방정식(design equation)으로 알려진 다음식을 얻는다.

$$F_{j0} - F_j = r_j V \quad V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j}$$

몰유량 F_j 는 성분 j 의 농도에 부피유량 v_j 를 곱한 것과 같다.

$$F_j = C_j \cdot v$$

$$\frac{\text{몰}}{\text{시간}} = \frac{\text{몰}}{\text{부피}} \cdot \frac{\text{부피}}{\text{시간}}$$

따라서 이 식들을 결합하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V = \frac{v_0 C_{A0} - v C_A}{-r_A}$$

1.4.2 관형 반응기(Tubular Reactor)

CSTR과 회분반응기 이외에 산업체에서 널리 사용되는 반응기의 또 다른 형식은 관형반응기이다. 이는 원통형의 관으로 이루어져 있으며, 정상상태에서 운전된다. PFR 설계방정식을 유도하기 위하여 반응기를 여러 개의 미소 부피로 나누고, 각 미소부피 V 내에서는 반응속도가 공간적으로 균일하다고 가정하면

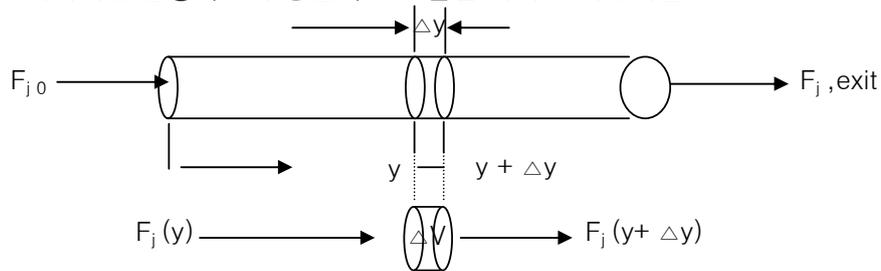


그림. 관형반응기

정상상태에서 운전되는 관형반응기에 대해서는

$$\frac{dN_j}{dt} = 0$$

그러므로

$$F_j(y) - F_j(y + \Delta y) + r_j \Delta V = 0$$

부피 ΔV 는 반응기의 단면적 A 와 반응기의 길이 Δy 와의 곱이다.

$$\Delta V = A\Delta y$$

이 식을 ΔV 에 대입하고 Δy 로 나누면

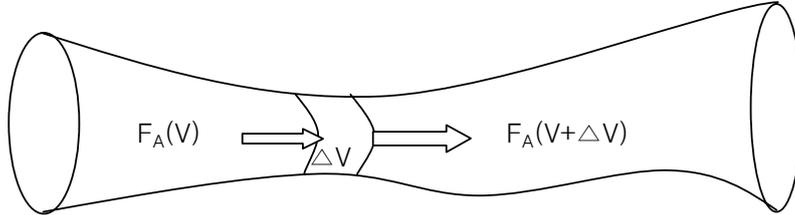
$$-\left[\frac{F_j(y + \Delta y) - F_j(y)}{\Delta y} \right] = -Ar_j$$

도함수의 정의식과 같은 형태이므로

$$-\frac{dF_j}{dy} = -Ar_j$$

관형반응기에 대한 설계방정식은 다음과 같이 부피가 특이해도 설계식이 같음을 증명하고자 한다.

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j$$



불규칙적인 형태의 반응기에 대해서 몰수지식을 세울 수 있는데 결과는 앞서 구했던식과 동일한 식이 된다.

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j$$

결과적으로 단면적이 일정할때뿐만 아니라 단면적이 변할때의 관형반응기, 즉, PFR에서 얻은 반응의 정도는 반응기의 형상에 의존하는 것이 아니라 반응기의 전체부피에만 의존한다.

1.4.3 충전층반응기(Packed Bed Reactor)

유체-고체의 비균일상 반응인 경우 물질 A의 반응속도는
 $-r'_A =$ 반응한 A의 gmol/s · g cat

촉매무게 ΔW에 있어서 성분 A에 대한 일반화된 몰수지는 다음과 같다.

$$F_A(W) - F_A(W + \Delta W) + r'_A \Delta W = 0$$

$$\frac{dF_A}{dW} = r'_A$$

이상반응기 요약

종류	Batch회분식	CSTR	PFR(PBR)
특징	완전 혼합 입출력이 없다. 반응기내가 균일하다.	완전 혼합 흐름반응기 반응기내가 균일하다.	플러그흐름 흐름반응기 위치에 따라 다르다
장점	소규모공정에 유리하다. 투자비가 적게 든다. 온도 조절이 유리하다	연속공정을 할수 있다. 생산원가가 적다 온도조절이 유리하다.	연속공정을 할수 있다. 생산원가가 적다 반응기크기가 작다. 동력비가 안 든다.
단점	생산원가가 높다. 교반이 필요하여 교반장치 및 동력비가 든다.	반응기의 크기가 상대적으로 커야한다. 교반이 필요하여 교반장치 및 동력비가 든다.	온도조절이 어렵다. Hot spot 생길수있다. 편류 및 단락흐름이 생길수 있다. 플러그흐름을 만들기 어렵다.
설계식	$\frac{dN_A}{dt} = r_A V$ $t = N_{A0} \int \frac{dX}{-r_A V}$ $t = C_{A0} \int \frac{dX}{-r_A}$	$V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A}$ $V = \frac{F_{A0} (X_{out} - X_{in})}{(-r_A)_{out}}$ $\tau = \frac{V}{V_0} = \frac{C_{A0} (X_{out} - X_{in})}{-r_A}$	$\frac{dF_A}{dV} = r_A$ $V = F_{A0} \int \frac{dX}{-r_A}$ $\tau = \frac{V}{V_0} = C_{A0} \int \frac{dX}{-r_A}$

다음은 반응기 그림을 몇 개 보였습니다. 교과서에서 제공하는 CD rom에는 더 많은 자료가 있습니다만, 노트에 몇 개 있는 것도 좋을 것 같아서 여기에 실었습니다.

반응기 그림



Batch Reactor



CSTR



PFR



PBR

연습문제 많이 풀어 볼수록 도움이 되지만, 최소한도 2개는 풀어 보아야 합니다. 그래서 가장 기본적인 내용을 담고 있는 것을 추천해 봅니다.

아래 두 가지의 연습 문제는 1장의 기본내용을 이해 하는데 좋은 문제입니다. 다른 문제에 비해서 쉬우니 최고의 이 두 문제는 꼭 풀어 보시기 바랍니다.

[연습문제 P1-6]
예제 1-1에서 플러그흐름반응기 부피를 계산하는 데 사용한 조건과 동일한 조건하에서 CSTR의 부피를 계산하여라. PFR과 CSTR중에서 어느 것이 더 큰가? 이유를 설명하여라. 이 문제를 틀리게 풀게 되는 두가지 방법을 제시해 보아라.

[연습문제 P1-7]
예제 1-1의 반응 및 자료에 대해, 정용회분식반응기에서 A의 몰수를 초기몰수의 1%로 낮추는 데 필요한 시간을 구하여라.